Studien

über die

im Pflanzenreiche verbreitete Aepfelsäure und deren quantitative Bestimmung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayr. Ludwig-Maximiliansuniversität zu München

vorgelegt am 18. November 1899

von

Hermann Ley

aus Kiel.

AGAD
LUDWIGST
BIBL

München 1904.

Druck von G. Hafner, Theresienstrasse 27.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0195

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Methoden zur quantitativen Bestimmung vieler organischer und zwar speziell der Pflanzensäuren nur in geringem Maaße Anspruch auf absolute Sicherheit des Resultates erheben dürfen.

Einerseits ist die Schwierigkeit vorhanden, solche Verbindungen oder Salze dieser Säuren zu erhalten, welche als vollständig unlöslich aus einer Lösung zur Fällung gebracht werden könnten, andererseits ist es die Analogie und das übereinstimmende Verhalten dieser Säuren gegen Fällungsmittel, die eine quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren an und für sich und auch eine Trennung von einander vereitelt. Es ist ja nicht zu leugnen, dass für einzelne der gebräuchlichsten Säuren, wie Essigsäure und Ameisensäure, thatsächlich einwandfreie Bestimmungsmethoden vorliegen, aber z. B. für Weinsäure und Aepfelsäure, zwei besonders in der Nahrungsmittelchemie sehr wichtige Säuren, dürfte die bereits erwähnte Behauptung vollkommen zutreffend sein. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure ist in den letzten Jahren geradezu ein Bedürfnis geworden für den Weinchemiker, da die in den Lehrbüchern häufig wiederkehrende Behauptung, dass sich die Aepfelsäure nur bei schlechten Jahrgängen im Weine vorfände, heutzutage vielfachen Widerspruch herausgefordert hat.[1]) Will man sich doch sogar dahin einigen, einen konstanten Säurerest, der sich bei der Analyse von Naturweinen herausgestellt hat, zum gut Teil einem Gehalte an Aepfelsäure zuzuschreiben! Bei der grossen Bedeutung also, die die Weinsäure und Aepfelsäure heutzutage für den Chemiker zur Beurteilung von Weinen besitzt, wurde es auf Veranlassung von Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger unternommen, Studien über die Aepfelsäuren des Pflanzen-

[1]) Chem. Centralbl. 82,1.

reiches und deren quantitative Bestimmung anzustellen, wobei auch die Weinsäure berücksichtigt wurde.

Bei der Durchsicht der Litteratur der letzten Jahre bietet sich eine grosse Fülle von Bestimmungsmethoden der Weinsäure und der Apfelsäure — wenn auch bei Letzterer in bedeutend geringerem Maaßstabe — speziell mit Bezugnahme auf ihre Bestimmung im Wein.

I. Weinsäurebestimmungsmethoden.

1. Bestimmung als Calciumtartrat.

Bei der bekannten qualitativen Reaktion der Weinsäure ein unlösliches Calciumsalz zu bilden, war es nicht zu verwundern, dass dieser Umstand auch zu quantitativen Versuchen würde herangezogen werden. So findet sich eine Arbeit von C. Schmitt und C. Hiepe[1]) die durch Fällen der Weinsäure mit Calciumacetat, Glühen und Titration des erhaltenen Calciumoxydes mit Salzsäure sehr gute Resultate erzielt haben wollen, aber diese Methode besitzt den Fehler, dass man einen Wert von 0,0286 gr. Weinsäure auf 1 gr. zum Resultate hinzuaddiren muss, entsprechend dem Löslichkeitsverhältnis des Calciumtartrates in Wasser.

Diese Methode wurde dahin zu modifiziren gesucht, dass eine Lösung von Weinsäure mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge titriert wurde und unter Luftverdünnung die Lösung mit überschüssigem frischbereitetem Kalkwasser versetzt wurde. Der Niederschlag wurde mit einem gleichen Volumen kalten Wassers ausgewaschen und nach dem Glühen als Calciumoxyd abgewogen. Die erzielten Resultate erwiesen sich im Gegentheil zu Schmitt und Hiepe nicht als niedriger, sondern als höher, wie aus nachfolgenden Zahlen ersichtlich:

angewandte Säure	=	gefunden. Calc.	=	entsprechende Säure
0,1 gr.	=	0,0383 gr.	=	0,1026 gr.
0,1 „	=	0,0385 „	=	0,1031 „
0,1 „	=	0,0386 „	=	0,1034 „
0,1 „	=	0,0373 „	=	0,1002 „
0,1 „	=	0,0370 „	=	0,0992 „
0,5 „	=	0,1995 „	=	0,5345 „

[1]) Anal. Chemie XXI 534.

Ein Blick auf die Tabelle ist jedenfalls verlockend, einen guten Erfolg zu erhoffen, aber da die Zunahme an Weinsäure — seinen Ursprung in der schnellen Umwandlung des überschüssigen Kalkwassers im Calciumkarbonat beim Filtriren an der Luft findend, — nach Vornahme diverser Analysen sich doch als sehr schwankend erwies, so dürfte dieser Methode entschieden derselbe Vorwurf gemacht werden, wie den übrigen Calciummethoden. — Ein Versuch, dahin zielend, möglichst die Bildung von Calciumkarbonat zu verhindern, wurde in der Weise bewerkstelligt, dass die Weinsäurelösung mit eingestelltem Kalkwasser bis zum Neutralpunkt titrirt wurde, und darauf ein Zusatz von absolutem Alkohol gemacht wurde. Das ausgefällte Calciumtartrat wurde sodann mit alkoholischem Wasser nachgewaschen und als Calciumoxyd zur Wägung gebracht. Die erzielten Resultate waren aber ungünstige und wurden dementsprechend nicht weiter verfolgt.

In neuerer Zeit modifizirte P. Carles[1]) das Calciumtartratverfahren in der Weise, dass er die weinsäurehaltige Substanz zuerst mit Salzsäure kalt eine Stunde digerieren lässt. Das mit Wasser bis zu einem gewissen Volumen aufgefüllte Filtrat wird dann in der Wärme wieder mit bestimmten Mengen einer 25prozentigen Calciumacetatlösung versetzt. Nach einer Weile wird der Niederschlag abfiltriert, bei 60° getrocknet und gewogen. Das erhaltene Gewicht, mit 0,5769 multiplizirt, ergiebt die vorhandene Weinsäure. Ein in gewisser Hinsicht analoges Verfahren ist von C. Miko[2]) empfohlen worden. Dieser erreicht nämlich die Fällung der Weinsäure mit Barytwasser. Die erste Fällung der Weinsäure mit Barytwasser ist nicht quantitativ, aber nach 24stündigem Stehen hat sich der grösste Teil abgesetzt. In das Filtrat wird darauf ein langsamer Strom von Kohlensäure eingeleitet bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion. Lässt man dann nochmals nach Zugabe von überschüssigem Barytwasser 24 Stunden stehen, so ist die Fällung eine quantitative.

---

[1]) Ztschrft. f. angew. Chemie 1898, 183.
[2]) Analyt. Chemie XXXI 465.

2. Bestimmung als Calciummonotartrat.

Es unterscheiden sich hier die Methoden sehr nach dem Material, ob Wein oder ob weinsäurehaltige Produkte, wie Rohweinstein, vorliegen. — Im Wein bestimmte z. B. Claus[1]) die Säure in der einfachsten Weise, dass er den Abdampfrückstand des Weines mit Alkohol auszog und den Verdampfungsrückstand des Alkohols direkt als Weinsäure wog, oder denselben wieder löste und mittels Kaliumacetat als Weinstein fällte.

Moritz[2]) machte aber durch Führung des Nachweises der verschiedenen Löslichkeit der Säure und des Weinsteins in Alkohol diese Methode hinfällig.

Nach Berthelot-Fleurien[3]) geschieht die Bestimmung der Weinsäure in der Weise, dass sie den eingedampften Wein mit Eisessig und Kaliumacetat versetzten und nach Zusatz von gleichen Raumteilen Aether und Alkohol zwölf Stunden stehen lassen und den abfiltrirten Weinstein mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge unter Anwendung von Lakmus titriren.

J. Pikard[4]) vervollständigte diese Methode noch etwas, namentlich, was den Zusatz von Eisessig und Kaliumacetat ananbelangt.

Ackermann[5]) hält aber diese Methode für nicht stichhaltig bei zuckerhaltigen Weinen, und ist der Ansicht, dass erst sämmtlicher Zucker vergohren sein müsste. R. Gans[6]) hat neuerdings letztere Angabe bestätigt, dass unter solchen Verhältnissen nicht sämmtlicher Weinstein abgeschieden sein würde.

F. Musset[7]) veränderte die Berthelot-Fleurien'sche Methode in der Weise, dass er den zum Syrup eingedunsteten Wein mit Alkohol unter Umrühren vermischte. Der Rückstand wurde mit Wasser und Alkohol nachgewaschen, bis zum Verschwinden

---

[1]) Chem. Ber. 16, 1019.
[2]) Chemikerzeitung 7, 745.
[3]) Zeitschr. f. Anal. Chemie III, 216.
[4]) Anal. Chemie XXI 424.
[5]) Anal. Chemie XXXI 405.
[6]) Ztschr. f. angew. Chemie 89, 669.
[7]) Pharmaz. Centralhalle 24, 510.

der sauren Reaktion. Das Filtrat wurde zur vollständigen Entfernung des Alkohols verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Alkohol und Aether 48 Stunden stehen gelassen. Der eventuelle Niederschlag entspricht der gebundenen Weinsäure. Nach dem Abfiltriren wurde Kaliumacetat hinzugefügt und nochmals mit Alkohol und Aether 48 Stunden stehen gelassen. Der jetzt ausgeschiedene Weinstein entspricht der freien Weinsäure. Beide Niederschläge werden mit genau eingestelltem Kalkwasser titrirt.

Schneider[1]) empfiehlt als Zusatz zu dieser Methode, nach der Titration das Reaktionsgemisch einzudampfen und eine Kohlensäurebestimmung vorzunehmen. Er fand, dass zwei Molekülen Weinstein ein Molekül Kohlensäure entspräche.

Heutzutage die gebräuchlichste Methode zur Weinsäurebestimmung im Wein ist die von Möslinger u. Halenke[2]) in Anwendung gebrachte Verbesserung des Berthelot'schen Verfahrens durch zweckmässigen Zusatz von Chlorkalium. Zur Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure werden in zwei verschliessbaren Kolben je 20 cm Wein mit je 100 cm Alkohol-Aether gemischt; der einen Probe gibt man 2 Tropfen einer 20 prozent. Kaliumacetatlösung und 15 gr. festes Chlorkalium hinzu. Beide Mischungen, gut umgeschüttelt, werden 16—18 Stunden stehen gelassen und der abgeschiedene mit Alkohol-Aether nachgewaschene Niederschlag in warmem Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge titrirt.

B. Haas findet, dass diese Methode bei hohem Säuregehalt zu niedrige Resultate liefert und schlägt deshalb folgendes vor: In zwei Schalen werden je 50 ccm des Weines, dessen Säuregehalt bereits vorher ermittelt, gebracht, in einer derselben die Hälfte der freien Säure mit Kalilauge neutralisirt und die Flüssigkeit beider Schalen bis auf ca. 5 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten werden zu dem halbneutralisirten Wein 0,5 ccm Eisessig hinzugefügt und beide Abdampfrückstände allmählich mit 80 ccm 96 prozent. Alkohol vermischt. Nach vier Stunden

---

[1]) Analyt. Chemie XXXV, 377.
[2]) Analyt. Chemie XXXIV, 283.
[3]) Ztschr. f. Nahrungsmittelchemie 1889.

wird der abfiltrirte Weinstein titrirt. Der in der zweiten Probe mehr gefundene Gehalt an Weinstein entspricht der freien Weinsäure. L. Briand und Magnier de la Source[1]) haben anstatt Kaliumchlorid zur Fällung des Weinsteins Kaliumsulfat vorgeschlagen unter Addition von 0,35 Prozent zum Resultat.

Eine Methode, die heutzutage auch sehr viel angewandt wird, ist die von Nessler und Barth[2]) angegebene. Der zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedickte Wein wird nach Zusatz von Quarzsand mit Alkohol bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, verschlossen vier Stunden stehen gelassen, filtrirt und der Niederschlag mit Alkohol nachgewaschen. Der mitsammt dem Filter in einen Kolben gebrachte Niederschlag wird mit warmem Wasser gut durchgeschüttelt und nach dem Erkalten titrirt. Das Resultat fällt aber zu niedrig aus, da die klumpigen Pektinsubstanzen mechanisch geringe Mengen Weinsäure einschliessen.

Schliesslich sei noch der Vorschrift Erwähnung gethan, die uns das Reichsgesetz für die Untersuchung des Weines liefert. Dieselbe deckt sich ziemlich mit den bereits angeführten Methoden, indem aus 100 ccm Wein nach Zusatz von 2 ccm Eisessig, 3 Tropfen einer 20prozentigen Kaliumacetatlösung, 15 gr. Chlorkalium und nach dessen Lösung 15 ccm absoluten Alkohols, der ausgefällte Weinstein mittels Titration bestimmt wird.

3. Bestimmung der Weinsäure in weinsäurehaltigen Produkten.

Die hier vorgeschlagenen und in der Praxis üblichen Methoden mögen nur in Kürze hier gestreift werden, da dieselben nur den Zweck haben, die Weinsäure in Rohmaterialien für die Verarbeitung zu Weinsäure zu bestimmen, ohne gleichzeitig die in Pflanzensäften selten fehlende Aepfelsäure zu berücksichtigen.

Ein sog. Englisches Verfahren besteht einfach darin, dass man die betreffende Substanz in Wasser löst, etwas eindampft,

---

[1]) Pharmazeut. Centralhalle 1897, 741.

[2]) Nessler, „Der Wein“.

und nach Zusatz von absolutem Alkohol stehen lässt und den Gehalt an Weinstein durch Titration ermittelt.

P. Carles[1]) gibt eine allgemein gültige „Kristallisationsmethode“ an, indem er die gutverriebene Substanz mit viel Wasser aufkocht, etwas eindampft und in einem innen glatten Gefässe stehen lässt. Die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Kristalle werden nach dem Trocknen gewogen. Um den Wert des unlöslich gebliebenen Caliumtartrates zu berücksichtigen, wird mit 2 multiplizirt.

Ein Verfahren, das sich in der Praxis grosser Beliebtheit erfreut, ist die Goldenberg-Geromond's Salzsäuremethode.[2]) Das Rohmaterial wird mit verdünnter Salzsäure digerirt und mit Wasser zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Das Filtrat wird vorsichtig mit einer Menge einer 20prozentigen Kaliumcarbonatlösung versetzt und in einer bedeckten Schale zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Reaktionsgemisch eingedampft, Eisessig und nachher Alkohol unter gutem Umrühren hinzugefügt. Der feinkörnig kristallinisch ausgeschiedene Weinstein mit Alkohol ausgewaschen, wird in heissem Wasser gelöst und mit $^1/_2$ Normalkalilauge unter Anwendung von Lakmuspapier titrirt.

Schäfer[3]) hält es für besser, mit Natronlauge zu titriren und nicht mit Lakmuspapier, sondern mit Azolithminpapier.

Schliesslich sei noch eine Methode erwähnt, um die Nachteile der Goldenberg'schen Methode, die immer ein durch Anteile der Pektinstoffe verunreinigtes Monokaliumtartrat liefert, zu vermeiden, von Moszenski.[4]) Die Substanz wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und mit Alkohol versetzt, der sämmtliche freie Weinsäure und Schwefelsäure löst. Die filtrirte Lösung wird mit alkoholischer Kaliumacetatlösung versetzt, die alle Schwefelsäure als Kaliumsulfat und alle Weinsäure als Weinstein niederschlägt. Der abfiltrirte, mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird dann gelöst und titrirt.

---

[1]) Ztschrft. f. angewandte Chemie 98, 183.
[2]) Analyt. Chemie XXXVII 312.
[3]) Chemikerztg. 1898, 255 u. 269.
[4]) Journ. Soc. Chem. Industr. 98, 17, 215.

Endlich sei noch in Kürze der maassanalytischen Methoden gedacht.

Inette[1]) bestimmte die Weinsäure volumetrisch mit Eisenoxydlösung und Ammoniak, darauf sich stützend, dass die Säure die Füllung der Schwermetalle durch Alkali verhindert.

Th. Salzer[2]) titrirt die freie Weinsäure mit einer Borlösung (19,1/100), wovon 1 ccm = 0,0075 gr. Weinsäure entspricht, bis ein herausgenommener Tropfen Lakmuspapier nicht mehr sofort rötet.

Schliesslich gibt noch Th. Kux[3]) eine gasvolumetrische Bestimmung an, deren Prinzip nach Baumann kurz folgendes ist: Jodkali und jodsaures Kali mit der zu bestimmenden Säure und stark alkalischem Wasserstoffsuperoxyd, übergossen gibt eine Entwicklung von Sauerstoff, der im Eudiometer aufgefangen wird, um daraus dann die entsprechenden Berechnungen zu führen. Kux hat für Weinsäure und Aepfelsäure sehr gute Resultate erhalten, doch erfordert die Methode ein äusserst peinliches Arbeiten.

II. Aepfelsäurebestimmungsmethoden.

Die bis jetzt bestehenden Methoden der Bestimmung der Aepfelsäure machen wenig Anspruch auf Brauchbarkeit und beziehen sich meistenteils auf gleichzeitige Bestimmung der Weinsäure neben Aepfelsäure Im folgenden seien diese Methoden angeführt, die meist anschliessen an eine der bereits erwähnten Weinsäurebestimmungen.

Kayser[4]) lässt 100 ccm Wein auf die Hälfte eindampfen, mit Soda übersättigen und mit 10 ccm Chlorbaryumlösung stehen. Von den Säuren des Weines bleiben nur Aepfelsäure und Essigsäure, in Lösung. Von dieser Lösung wird ein Teil mit Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält dann nur neutrale Chloride und freie Aepfelsäure, die durch Titration bestimmt wird. Dieser Methode wurde aber, und mit Recht, von C. Schmitt u. Hiepe entgegen-

[1]) Analyt. Chem. VII 489.
[2]) Analyt. Chemie XXXII 536.
[3]) Analyt. Chemie XXXII 129.
[4]) Chem. Centralblatt 82, 1.

gehalten, dass durch das Abdampfen mit Salzsäure eine nachteilige Zersetzung der Aepfelsäure unvermeidlich ist.

E. Schmitt u. C. Hiepe[1]) fällen anschliessend an die bereits beschriebene Weinsäurebestimmung (s. ob.) aus dem Filtrat des Weinsteins die in Lösung gebliebenen Calciumsalze der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure mittels Alkohol und wiegen dieselben nach dem Trocknen. Darauf werden die Calciumsalze in Alkalisalze übergeführt, und die Bernsteinsäure mittels Chlorbaryum gefällt und gewogen. Nach Umrechnung in Calciumsalz ergiebt sich aus der Differenz die Aepfelsäure.

Fr. Musset[2]) lässt das Filtrat vom Weinstein (s. oben) heiss mit Kalkwasser von etwaiger Citronensäure befreien. Das Calciummalat enthaltende Filtrat wird mit Salzsäure eingesäuert, bis auf 100 ccm eingedampft, allmählich 350 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, 24 Stunden stehen gelassen und filtrirt. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen, geglüht und gewogen. Hiervon ein Abzug von 10 milligr. für Citronensäure und dem noch zu bestimmenden bernsteinsauren Kalk ergiebt die Menge der zu bestimmenden Aepfelsäure.

Schneider[3]) erhält die Menge der Aepfelsäure im Wein ebenfalls durch Differenzberechnung. Der Wein wird direkt eingedampft und eine Kohlensäurebestimmung vorgenommen. Nach Abzug der für Weinsäure vorgefundenen Werte (s. oben) erhält er die Aepfelsäuremengen.

C. S. Evans[4]) titrirt die Aepfelsäure mit $^1/_{20}$ Calciumpermanganatlösung und will 99—100 Prozent der Werte gefunden haben.

C. Lindet[5]) benutzt die Unlöslichkeit des Cinchoninmalates zur quantitativen Bestimmung. Nach Entfernung der Citronensäure durch Fällung mit Chinin fällt er die Aepfelsäure in methylalkoholischer Lösung mit Cinchonin und wägt nach dem Trocknen.

---

[1]) Analyt. Chemie XXI, 534.
[2]) Pharm. Centralhalle 24, 510.
[3]) Analyt. Chemie XXXV 377.
[4]) Chem. Centralbl. 81, 711.
[5]) Chem. Centralbl. 96, 132.

Inette[1]) bestimmt die Aepfelsäure analog der Weinsäure volumetrisch mit Eisenoxydsalz und Ammoniak, da auch diese Säure die Fällung der Schwermetalle durch Alkali verhindert.

M. Kux[2]) baut eine quantitative Bestimmung analog der Weinsäure auf der Baumann'schen gasvolumetrischen Bestimmung auf.

C. Miko[3]) gibt eine Methode an, die sehr genaue Resultate liefern soll, die aber den Uebelstand einer langen Zeitdauer an sich hat.

Eine schwach sauer reagirende Lösung der Aepfelsäure als Kaliumsalz wird auf 10—15 ccm eingedampft mit 10 bis 15 gr Baryumacetat und überschüssigem Aetzbaryt zum Sieden erhitzt und 10 – 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Alsdann wird der Niederschlag filtrirt und mit wenig Barytwasser nachgewaschen. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, und Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet, wieder zwölf Stunden stehen gelassen, abfiltrirt und mit Barytwasser nachgewaschen. Diese Prozedur nochmals wiederholt, erhält man ein Filtrat, welches alle Aepfelsäure frei von anderen Säuren enthält. Das vom Baryt mittels Kohlensäure in der Hitze befreite Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, eingeengt und in der Kälte 5 ccm einer 20prozentigen Bleiacetatlösung hinzugefügt, desgleichen unter Umrühren 120 ccm 80 % Alkohol und 48 Stunden stehen gelassen. Der abfiltrirte, mit Alkohol nachgewaschene Niederschlag wird in heisser Salpetersäure gelöst und das Blei mittels Schwefelsäure abgeschieden. Aus dem erhaltenen Bleisulfat berechnet man dann die Aepfelsäure.

In neuester Zeit veröffentlichten Aimé Girard u. Lindet[4]) folgendes Verfahren zur Bestimmung der Aepfelsäure im Wein. Nach Ausfällen des Weinsteins nach Berthelot-Fleurien wird das Filtrat von Alkohol und Aether durch Eindampfen befreit. Wird nun zur siedenden Flüssigkeit neutrales Bleiacetat bis zur beginnenden Trübung der Lösung hinzugefügt, so scheidet sich

[1]) Analy. Chemie VII 489.
[2]) Analyt. Chemie XXXII 129.
[3]) Analyt. Chemie XXXI 465.
[4]) Bull. Soc. Chim. 1898, 19, 585.

das Bleimalat beim Erkalten in Kristallen aus. Die Mutterlauge wird wiederholt in dieser Weise behandelt, die gesammelten Kristalle getrocknet und gewogen. Wegen der Löslichkeit des Bleimalates in Essigsäure muss die bei der Reaktion freiwerdende Essigsäure bestimmt werden und das Resultat nach einer entsprechenden Löslichkeitstabelle des Bleimalates korrigirt werden.

Wenn im folgenden nun Bericht erstattet wird über Studien zum Zwecke einer brauchbaren quantitativen Trennung von Weinsäure und Aepfelsäure, so mag vorausgeschickt werden, dass den Anlass zu dieser Arbeit die Darstellung der Aepfelsäure aus den verschiedenartigsten Früchten zum Zwecke deren allgemeiner Charakteristik bot.

Die erste Versuchsreihe bezweckte das Verhalten der Aepfelsäure und deren Salze gegenüber Schwermetallen festzustellen. Dabei wurde von der Ueberlegung ausgegangen, ob sich nicht, entsprechend dem Mehrvorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Weinsäure gegenüber der Aepfelsäure auch in der Reduktionsfähigkeit ein Unterschied auffinden lassen sollte. Diese Reduktionsversuche erstreckten sich zunächst auf die Edelmetalle und wurden die ersten diesbezüglichen Versuche mit den beiden Säuren bei Gold- und Silberverbindungen, sowohl in saurer wie neutraler oder alkalischer Lösung angestellt. Und zwar ergab sich das Resultat, dass allerdings beide Säuren reduzirten, jedoch die Weinsäure bedeutend exakter und schneller als die Aepfelsäure, bei welch letzterer mit einer Goldchloridlösung erst nach geraumer Zeit ein direkter Niederschlag eintrat. Es wurden noch verschiedene Versuche mit anderen Schwermetalloxyden gemacht, wie Quecksilber, Eisen, Nickel und Kobalt, jedoch zum Teil mit negativem, oder auch demselben Erfolge, dass beide Säuren reduzirten, allerdings stets die Weinsäure mit einer bedeutend grösseren Intensität und in geringerer Zeitdauer als die Aepfelsäure. Namentlich gut liess sich dieses auch mit einer Kaliumchromatlösung beobachten. Denn während die Lösung mit Weinsäure beim Erhitzen sehr schnell einen grünen Ton annimmt, und unter starker Kohlensäureentwicklung Reduktion zu Chromisalz eintritt, so konnte man beim Behandeln mit Aepfelsäuren auch

nach längerem Kochen nur eine Dunkelfärbung, jedoch keine grüne Farbe konstatiren, es trat also keine vollständige Reduktion ein. Interessant waren aber folgende Reaktionen:

Eine Platinchloridlösung wurde in saurer und neutraler, nicht in alkalischer Lösung von Weinsäure beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Platin verändert, während Aepfelsäure in jeglicher Form keine Reduktion zeigte. Andererseits wurde eine Palladiumchlorürlösung von Aepfelsäure in neutraler oder alkalischer, nicht aber saurer Lösung unter Abscheidung von metallischem Palladium reduzirt, während das Palladiumchlorür auch bei anhaltendem Kochen von Weinsäure nicht verändert wurde.

Diese beiden charakteristischen Reaktionen waren jedenfalls sehr geeignet zum qualitativen Nachweis, da sie eine qualitative leichte Unterscheidung gestatten, zumal sich noch in ihrer Verbreitung nahestehende Säuren, wie Bernsteinsäure, Oxalsäure und Citronensäure gegen Salze beider Metalle vollkommen wirkungslos verhielten.

Die Reduktionsfähigkeit des Platinchlorids gegen Weinsäure, andererseits die rasch verlaufende Reduktion von Palladiumchlorür durch Aepfelsäure, Thatsachen, welche bisher noch nicht bekannt waren, bildeten nun die Grundlagen für eingehende Versuchsreihen.

Die Palladiummethode.

Wie schon bereits oben erwähnt wurde, werden Palladiumsalze von Aepfelsäure nicht in saurer, wohl aber in alkalischer oder neutraler Lösung zu Metall reduzirt, und wurden diese Versuche zu einer quantitativen Verwertung dieser Reaktionen in nachstehender Weise ausgeführt.

Es wurde eine beliebige Menge Aepfelsäure in 100 ccm Wasser gelöst und je 10 oder mehr ccm dieser Lösung zu den Versuchen verwandt. Zu je 10 ccm dieser Lösung z. B. wurden 10 ccm einer zweiprozentigen Palladiumchlorürlösung hinzugesetzt und darauf soviel 15prozentige Kalilauge, bis eine gelbliche Trübung von Palladiumhydroxydul entstand. Nun wurde

das Reaktionsgemisch über freier Flamme erhitzt bis zur vollkommenen Schwarzfärbung, was sehr bald geschieht und dann noch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad, um ein besseres Coaguliren des Niederschlages zu erzielen. Nach dem Erkalten wurde, um überschüssiges Palladiumhydroxydul wieder in Lösung zu bringen, 2prozentige Salzsäure bis zur sauren Reaktion, hinzugefügt, schwach erwärmt, der Niederschlag von metallischem Palladium auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und vor dem Gebläse geglüht. Nach dem Wägen ergaben sich folgende Resultate:

angew. Säure	=	gefund. Palladium	=	Säure	=	entspr. Palladium
0,11 gr.	=	0,022 gr.	=	0,1 gr.	=	0,020 gr.
0,11 „	=	0,0369 „	=	0,1 „	=	0,033 „
0,11 „	=	0,0330 „	=	0,1 „	=	0,030 „
0,11 „	=	0.0360 „	=	0,1 „	=	0,0324 „
0,22 „	=	0,0620 „	=	0,1 „	=	0,0281 „
0,22 „	=	0,086 „	=	0,1 „	=	0,039 „
0,22 „	=	0,066 „	=	0,1 „	=	0,030 „

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde analog ebenso verfahren, wie bei der ersten, nur wurden die Mengen der zugesetzten Palladiumchlorürlösung variirt, indem bald 5 ccm, bald 10 oder 20 oder 30 ccm hinzugesetzt wurden, um zu ergründen, ob vielleicht die Mengen der Palladiumsalzlösungen die Reaktion beeinflussen würden. Die Resultate waren folgende:

angew. Säure	=	gefund. Palladium	=	Säure	=	entspr. Palladium
0,274 gr.	=	0,063 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0229 gr.
0,137 „	=	0,025 „	=	0.1 „	=	0,0190 „
0,137 „	=	0,033 „	=	0,1 „	=	0,0241 „
0,137 „	=	0,032 „	=	0,1 „	=	0,0234 „
0,137 „	=	0,032 „	=	0,1 „	=	0,0234 „
0,137 „	=	0,027 „	=	0,1 „	=	0,0198 „
0,274 „	=	0,0807 „	=	0,1 „	=	0,0294 „

Bei dieser Versuchsreihe ergab sich also, dass die Mengen des Palladiumchlorürs ohne Einwirkung auf die Reaktion bleiben. Die kleinen Fehlergrenzen sind dem Uebelstande zuzuschreiben, der sich allerdings bei der Platinmethode in noch weit höherem Massstabe bemerkbar machte, dass sich nämlich das aus-

geschiedene Metall häufig als Spiegelbelag an der Glaswandung festsetzte, womit natürlich unvermeidliche Substanzverluste verbunden sein müssen. Im allgemeinen ging aber die Reduktion sehr gut von Statten, und wurde z. B. nie ein Ausbleiben des Niederschlages oder eine Art kolloidaler Form des Palladiummetalls beobachtet, wie solches beim Platin sich häufig in sehr unangenehmer Weise bemerkbar macht.

Es wurde nun ein Versuch gemacht, ob eventuell durch Ersetzung der Kalilauge als Alkalisationsmittel durch Ammoniak dieselben Resultate erzielt werden könnten oder eventuell in einer präziseren Weise, aber der Versuch verlief resultatlos. Es erfolgte keine Abscheidung von Palladiummetall selbst nach längerem Erhitzen, was jedenfalls in der Bildung substituirter Ammonsalze seine Erklärung finden kann.

Ein Umstand, der eventuell auch zu Fehlerquellen Veranlassung hätte geben können, war das Glühen vor dem Gebläse, wobei schliesslich eine Oxydation nicht ausgeschlossen sein mag. Es wurde deshalb die Methode dahin modifizirt, dass das abgeschiedene Metall nicht auf einem Filter, sondern in einer Alihnschen Röhre gesammelt und im Wasserstoffstrom geglüht wurde, wie es ja in der Kupfermethode zur Traubenzuckerbestimmung hinlänglich bekannt ist. Dieses Verfahren wurde auch für die weiteren Versuche beibehalten, weil es ja auch an Bequemlichkeit vor dem Arbeiten mit Filter viel voraus hat. Es ergaben sich folgende Resultate:

angew. Säure	=	gefund. Palladium	=	Säure	=	entspr. Palladium
0,129 gr.	=	0,048 gr.	=	0,1 gr.	=	0,038 gr.
0,129 „	=	0,044 „	=	0,1 „	=	0,034 „
0,120 „	=	0,026 „	=	0,1 „	=	0,020 „
0,258 „	=	0,088 „	=	0,1 „	=	0,034 „
0,258 „	=	0,084 „	=	0,1 „	=	0,031 „
0 387 „	=	0,142 „	=	0,1 „	=	0,036 „

Ein Vergleich mit den vorhergehenden Versuchsreihen zeigt uns eine Gewichtszunahme gegenüber den vorigen Zahlen, wenngleich auch eine grössere Gleichmässigkeit der Resultate eigentlich erzielt worden war. Es darf wohl als berechtigt erscheinen, die Ursache dieser Gewichtszunahme darin zu suchen,

dass das metallische Palladium sich bekanntlich bei einer Temperatur bis 100° C. mit sehr beträchtlichen Mengen Wasserstoff beladet, und denselben erst bei einer höheren Temperatur wieder vollständig abgiebt, ein Umstand der entschieden wohl geeignet sein könnte, die Resultate in der berichteten Weise zu beeinflussen. Es wurde deshalb eine neue Versuchsreihe begonnen und zwar in der Weise, dass der Wasserstoffstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt wurde. Im Uebrigen blieb die Methode wie bisher, höchstens dass wieder verschiedene Mengen von Palladiumchlorürlösung verwandt wurden. Die Resultate waren die Nachstehenden:

angew. Säure	=	gefund. Palladium	=	Säure	=	entspr. Palladium
0,127 gr.	=	0,0327 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0257 gr.
0,127 „	=	0,0324 „	=	0,1 „	=	0,0255 „
0,127 „	=	0,0314 „	=	0,1 „	=	0,0248 „
0,127 „	=	0,0322 „	=	0,1 „	=	0,0254 „
0,254 „	=	0,0780 „	=	0,1 „	=	0,0307 „
0,254 „	=	0,0646 „	=	0,1 „	=	0,0254 „

Diese Resultate zeigten also in der That einen Einfluss des Wasserstoffs. Im Uebrigen aber erwiesen sich die Werte als annähernd konstante. Es wurden hieran anschliessend noch eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, ob nicht eventuell der zur Lösung überschüssigen Palladiumhydroxyduls gemachte Zusatz von Salzsäure eine Beeinflussung der Resultate herbeizuführen im Stande wäre. Die Resultate waren folgende:

Angew. Säure	=	gefund. Palladium	=	Säure	=	entspr. Palladium
0,127 gr.	=	0,0372 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0292 gr.
0,127 „	=	0,0352 „	=	0,1 „	=	0,0277 „
0,127 „	=	0,0387 „	=	0,1 „	=	0,0305 „
0,254 „	=	0,0780 „	=	0,1 „	=	0,0308 „
0,254 „	=	0,0692 „	=	0,1 „	=	0,0273 „
0,381 „	=	0,1073 „	=	0,1 „	=	0,0282 „

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass keine Beeinflussung von Seiten der Salzsäure zu fürchten ist, zumal sehr variirende Mengen der Salzsäure hinzugefügt worden waren von der konzentrirten abwärts bis zur 2%igen Salzsäure.

Immerhin ist aber eine Beschränkung notwendig. Denn in dem Falle, wo es nicht gelingt, das reduzirte Palladiummetall in eine schön zusammengeballte Form überzuführen, dasselbe sich vielmehr feinpulverig zu Boden setzt, ist der Zusatz von Salzsäure nicht gleichgiltig, wie es nach den Resultaten der obigen Versuchsreihe erscheinen möchte, sondern dahin zielende Analysen zeigten sehr grosse Differenzen, vielfach trat sogar eine vollständige Wiederauflösung des abgeschiedenen Metalls ein. Daher ist es in einem solchen Falle unbedingt notwendig mit dem Salzsäurezusatz beim Neutralpunkte aufzuhören (Siehe w. unten!). Aber wie bereits oben erwähnt, ist die Methode dennoch nicht als vollständig geglückt zu betrachten, da die Spiegelbildung, deren Einflüsse und Differenzschwankungen nicht zu vermeiden waren, ein Umstand, der sich wohl überhaupt nicht so ohne weiteres wird beseitigen lassen können. Ein zweiter Uebelstand der dieser Methode noch anhaftete, war die lange Zeitdauer des einzelnen Versuches, nämlich circa 3—4 Stunden. Dieses zu beseitigen gelang nun leicht durch folgende Modifikation.

Die in Wasser gelöste Aepfelsäure wurde mit der Palladiumchlorürlösung in einem circa 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben erwärmt und genau mit festem Natriumkarbonat neutralisirt. Nach der Neutralisation wurde unter stetem Umschütteln über freier Flamme erhitzt und zehn Minuten im Sieden erhalten. Die Reaktion geht sehr glatt von Statten, es beginnt plötzlich eine sehr starke Kohlensäureentwicklung und entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich einmal durch das stete Umschütteln sehr gut zusammenballt und ferner auch weniger oder gar nicht an der Glaswandung haftet. Sodann wurde Salzsäure hinzugesetzt bis zum Neutralpunkt und nochmals eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wurde darauf sogleich auf einer Allinschen Röhre gesammelt und wie früher weiter behandelt. Die Resultate gestalteten sich sehr günstig und zeigten eine gute Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werten von Palladiummetall, wie nachstehende Zahlen beweisen. Es wurde gefunden:

angew. Säure = gefund. Palladium = Säure = entspr. Palladium

0,142 gr.	=	0,0423 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0298 gr.
0,142 „	=	0,0432 „	=	0,1 „	=	0,0304 „
0,142 „	=	0,0429 „	=	0,1 „	=	0,0302 „
0,142 „	=	0,0408 „	=	0,1 „	=	0,0287 „
0,142 „	=	0,0440 „	=	0,1 „	=	0,0310 „
0,284 „	=	0,0872 „	=	0,1 „	=	0,0307 „
0,426 „	=	0,1210 „	=	0,1 „	=	0,0284 „

Es wurde an diese Versuchsreihe noch eine andere angeschlossen, wobei nicht, wie bisher mit gleichen Mengen Aepfel säure gearbeitet wurde, sondern mit beliebigen, um auch in diesem Punkt versichert zu sein, annähernde Resultate erzielt zu haben Die Versuchsreihe war folgende:

Angew. Säure	=	gefund. Palladium	=	Säure	=	entspr. Palladium
0.2198 gr.	=	0,0627 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0286 gr.
0,1199 „	=	0,0330 „	=	0,1 „	=	0,0279 „
0,1791 „	=	0,0554 „	=	0,1 „	=	0,0309 „
0,0814 „	=	0,0244 „	=	0,1 „	=	0,0299 „
0,1910 „	=	0,0572 „	=	0,1 „	=	0,0299 „
0,1203 „	=	0,0368 „	=	0,1 „	=	0,0306 „
0,0969 „	=	0,0300 „	=	0,1 „	=	0,0310 „

Bei dieser Versuchsreihe wurde sonst analog ebenso verfahren, wie bei der vorhergehenden.

An der Hand dieses Analysenmaterials kann man sich einstweilen für berechtigt halten zur Annahme, dass eine quantitative Bestimmung der Aepfelsäure vermittels der Palladiummethode sehr gut möglich ist, wenngleich auch zugestanden werden muss, dass in Bezug auf absolute Genauigkeit noch eine Verbesserung anzustreben ist, welches zu erreichen, wohl zu erhoffen ist.

Vergleicht man die Resultate der angestellten Analysen mit einander, so bewegten sich die Schwankungen, einzelne abnorme abgerechnet zwischen 22,9—39 % Palladium, oder im Mittel genommen ergaben sich aus der Summe von 40 genommenen Resultaten für

1 gramm Aepfelsäure = 0,2935 gr. Palladium

oder im Mittel müsste 0,1 gr. Aepfelsäure 0,0294 gr. Palladiummetall entsprechen. Bei der Annahme von 0,294 gr. Palladium

als Faktor für 1 gr. Aepfelsäure kann natürlich nicht geleugnet werden, dass man nach dem jetzigen Stand der Arbeiten eigentlich nur angeben könnte, dass als Faktor für 1 gr. Aepfelsäure eine Menge von 0,285 — 0,31 gr. metallischen Palladiums zu rechnen sei. Immerhin ist dieses aber eine Fehlergrenze, welche im Vergleich zu den bisherigen früher erwähnten Aepfelsäurebestimmungsmethoden wohl kaum erschwerend ins Gewicht fallen würde, wenn man das Palladiumverfahren als neue Bestimmungsmethode empfehlen würde.

Bei einem Ueberblick über die Bestimmung der Aepfelsäure in der Praxis nun, ist es ja von vorneherein klar, dass dieselbe sich nur auf einen ganz bestimmten Kreis des analytischen Arbeitens beschränkt. Nämlich es wird zum wenigsten die freie reine Säure bestimmt, oder deren Salze, sondern sie wird nur dort bestimmt, wo die Gegenwart anderer organischer Säuren nie auszuschliessen ist, und wo es sich um eine Trennung von Letzteren handelt. Die vornehmlichsten dieser Säuren sind die Weinsäure, die Citronensäure und die Bernsteinsäure, und demgemäss musste festgestellt werden, ob nicht eine Beeinflussung der Resultate von Seiten dieser Säuren zu befürchten sein könnte. Es wurde deshalb eine Versuchsreihe angestellt und zwar in der Weise, dass zu der Lösung der Aepfelsäure eine beliebige Menge Weinsäure hinzugefügt wurde. Es wurden z. B. bei der nachstehenden Versuchsreihe in 100 ccm Wasser 1,166 gr. Aepfelsäure und 1,63 gr. Weinsäure gelöst. Die Resultate waren diese:

angew. Säure	= gefund. Palladium	= Säure	= entspr. Palladium
0,1166 gr.	= 0,050 gr.	= 0,1 gr.	= 0,0428 gr.
0,1166 „	= 0,090 „	= 0,1 „	= 0,0772 „
0,1166 „	= 0,0742 „	= 0,1 „	= 0,0632 „
0,1166 „	= 0,0938 „	= 0,1 „	= 0,0805 „
0,2332 „	= 0,1160 „	= 0,1 „	= 0,0497 „
0,2332 „	= 0,1290 „	= 0,1 „	= 0,0566 „

Diese Resultate mussten natürlich als sehr schlechte bezeichnet werden, und es war die Frage vorzulegen nach dem Ursprung der Fehlerquelle, da doch qualitativ, wie bereits früher erwähnt, eine Einwirkung der Weinsäure auf Palladiumchlorür

als nicht vorhanden konstatirt worden war. Die Fehler erklärten sich aber bald dadurch, da das verwandte Palladiumchlorür platinhaltig war, was sich bei einer diesbezüglichen Untersuchung herausstellt, indem nämlich das zur Verwendung gelangte Palladiumchlorür auch gegen Weinsäure reagirte. Es wurden deshalb nach Beschaffung eines einwandfreien Palladiumchlorürs nochmals einige Analysen angestellt bei Gegenwart von 1.3798 gr. Weinsäure. Selbstverständlich wurde bei diesen Versuchen nach der letzten verbesserten Methode gearbeitet, nämlich in neutraler Lösung mit 10 Minuten langem Sieden und nachherigem Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen Reaktion und zwar mit folgenden Resultaten:

angew. Säure	= gefund. Palladium	= Säure	= entspr. Palladium
0,10894 gr.	= 0,033 gr.	= 0,1 gr.	= 0,0303 gr.
0,10894 „	= 0,0345 „	= 0,1 „	= 0,0317 „
0.10894 „	= 0,0296 „	= 0,1 „	= 0,0272 „
0,10894 „	= 0,0310 „	= 0,1 „	= 0,0285 „
0,10894 „	= 0,0284 „	= 0,1 „	= 0,0261 „
0.10894 „	= 0,0331 „	= 0,1 „	= 0,0304 „
0,21788 „	= 0,0626 „	= 0,1 „	= 0,0287 „
0,21788 „	= 0,0674 „	= 0,1 „	= 0,0309 „

Diese Resultate erwiesen jedenfalls die Richtigkeit der Annahme von einer Verunreinigung der Palladiumlösung mit Platin und zeigten andererseits die Möglichkeit einer Trennung der Aepfelsäure von der Weinsäure.

Es wurde nun, entsprechend einer der obigen Versuchsreihen ebenfalls eine solche mit beliebigen Mengen Aepfelsäure vorgenommen und zwar unter Zugabe ebenfalls willkürlicher Mengen von Weinsäure. Die Resultate gestalteten sich wie folgt:

angew. Säure	= gefund. Palladium	= Säure	= entspr. Palladium
0,1400 gr.	= 0,0409 gr.	= 0,1 gr.	= 0,0292 gr.
0,2131 „	= 0,0580 „	= 0,1 „	= 0,0272 „
0,1532 „	= 0,0438 „	= 0,1 „	= 0,0286 „
0,0946 „	= 0,0292 „	= 0,1 „	= 0,0304 „
0,0532 „	= 0,0164 „	= 0,1 „	= 0,0308 „
0,1294 „	= 0,0355 „	= 0,1 „	= 0,0274 „
0,1262 „	= 0,0385 „	= 0,1 „	= 0,0307 „
0,2140 „	= 0,0657 „	= 0,1 „	= 0,0307 „

Aus dieser Versuchsreihe ging jedenfalls zur Genüge hervor, dass die Werte für Aepfelsäure am gefundenen Palladiummetall durch die Gegenwart von Weinsäure keine Einbusse erlitten habe und somit die Trennung der beiden Säuren an sich als einwandfrei zu betrachten ist,

Als zweite Säure, die eventuell bei der Beeinträchtigung der Aepfelsäurebestimmungsmethode in Frage käme, hat die Bernsteinsäure zu gelten. Wie bereits erwähnt wurde, hatte ein qualitativer Versuch den Beweis erbracht, dass eine Palladiumchlorürlösung weder in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung eine Veränderung durch die Bernsteinsäure erfuhr.

Die quantitativen Versuche unter Beigabe einer beliebigen Menge Bernsteinsäure zeigten ebenfalls keine Aenderung der Resultate bei einer Aepfelsäurebestimmung. Die Versuche wurden in der analogen Weise angestellt wie früher. Es gestalteten sich die Resultate folgendermaaßen:

angew. Säure		gefund. Palladium		Säure		entspr. Palladium
0,1092 gr.	=	0,0321 gr.		0,1 gr.	=	0,0294 gr.
0,1092 „	=	0,0313 „		= 0,1 „	=	0,0287 „
0,1092 „	=	0,0319 „		= 0,1 „	=	0,0292 „
0,1092 „	=	0,0331 „		= 0,1 „	=	0,0303 „
0,1092 „	=	0,0321 „		= 0,1 „	=	0,0294 „
0,2184 „	=	0,0653 „		= 0,1 „	=	0,0299 „
0,3276 „	=	0,0999 „		= 0,1 „	=	0,0305 „

Bei dieser Versuchsreihe war ein Zusatz von 1,567 gr. Bernsteinsäure gemacht worden. Eine zweite Versuchsreihe ergab die folgenden Resultate:

angew. Säure		gefund. Palladium		Säure		entspr. Palladium
0,0938 gr.		0,0274 gr.		0,1 gr.	=	0,0292 gr.
0,0938 „	=	0,0279 „		= 0,1 „	=	0,0297 „
0,0938 „	=	0,0280 „		= 0,1 „	=	0,0298 „
0,1876 „	=	0,0567 „		= 0,1 „	=	0,0302 „
0,1876 „	=	0,0580 „		= 0,1 „	=	0,0309 „
0,2814 „	=	0,0858 „		= 0,1 „	=	0,0305 „

Es war bei diesen Analysen 1,871 gr. Bernsteinsäure hinzugesetzt worden. Bei beiden Versuchsreihen ging die Re-

aktion prompt von Statten und erwiesen sich keine Schwierigkeiten, was die Reduktion anbelangt.

Schliesslich wurde noch eine Versuchsreihe unter Zusatz von Citronensäure durchgeführt und, wie vorauszusehen war, ergab sich dabei das Resultat, dass eine Einwirkung nicht zu befürchten ist und auch in dieser Hinsicht eine Beeinträchtigung der Reduktionswerte für Aepfelsäure nicht konstatirt werden konnte.

Dieses Analysenmaterial wurde nun einstweilen für genügend erachtet, um zu einer praktischen Verwertung dieser Bestimmungsmethode in der Weinanalyse schreiten zu dürfen. Aus den zahlreichen Reduktionswerthen, welche die Versuche ergaben, darf festgestellt werden, dass eine Menge von 1 gr Aepfelsäure 0,294 gr. Palladium (als Durchschnittswert) reduzirt.

Zum Zwecke der Aufklärung dieses Reduktionsvorganges sei noch kurz auf die Erscheinungen bei der Reduktion hingewiesen.

Wie bereits früher erwähnt wurde, machte sich bei der beginnenden Reduktion, sowie auf den Zusatz von Salzsäure hin zur Lösung etwaigen überschüssigen Palladiumhydroxydules, eine starke Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Im Filtrat wurde auf Oxalsäure und Weinsäure geprüft, aber mit negativem Erfolge. Dass ebenso wie bei der Gegenwart von Chromsäure als Oxydationsmittel aus der Aepfelsäure Malonsäure und Kohlensäure entstehen sollte, konnte nicht nachgewiesen werden, da die angewandten Säuremengen zu diesem Zwecke zu geringe waren. Es wurde deshalb der Verbrauch an Sauerstoff aus der Menge des gefundenen Palladiums berechnet. 1 gr. Aepfelsäure entspricht 0,294 gr. Palladium, mithin ihrem Molekulargewicht 134 = 39,4 Palladium. Da nun 106 Palladium 16 Sauerstoff entsprechen, so entsprächen 39,4 gr. Palladium 6 gr. Sauerstoff oder einem Moleküle Aepfelsäure $^{6}/_{16}$ Moleküle Sauerstoff, oder 8 Molekülen Apfelsäure entsprächen 3 Atome Sauerstoff. Da sich diese gefundenen Werte nicht so ohne Weiteres in eine leicht erklärliche Formel umsetzen lassen, weil auch einstweilen nur Kohlensäure deutlich als Reaktionsprodukt identifiziert werden

konnte, so sind die gefundenen Palladiumzahlen einstweilen noch als empirischer Werte zu betrachten, bis uns eine nähere Kenntnis der Nebenprodukte einen sicheren Aufschluss über die stattfindenden Reaktionen zu geben gestattet.

Quantitative Bestimmung der Aepfelsäure im Wein.

Bei der Bestimmung der Aepfelsäure im Wein hatte man sich zuerst überhaupt einen Ueberblick zu verschaffen, in welcher Weise sich die einzelnen Bestandteile des Weines gegenüber einer Palladiumchlorürlösung in Bezug auf Reduktion verhielten und in welcher Weise eventuell eine Aepfelsäurebestimmung im Weine vorgenommen werden könnte, um sicher sein zu können, dass eine Beeinflussung der Reaktion durch irgend einen anderen Körper als ausgeschlossen zu betrachten sei. Zu den Palladiumchlorür reduzierenden Substanzen des Weines ausser der Aepfelsäure natürlich sind zu rechnen:

Flüchtige Säuren, Essigsäure, Ameisensäure.
Alkohol und Aldehyde,
Glycerin, Zucker und Glykolsäure,
Weinfarbstoffe und Weingerbstoffe.

Diese störenden Weinbestandteile konnten zunächst leicht umgangen werden, indem man nach Abdestillation der flüchtigen Säure, Alkohole usw. durch Fällung mit basischem Bleiacetat die Aepfelsäure in unlösliches Bleimalat überführte und dieses durch Auswaschen mit Wasser von Glycerin und Zucker befreite. Das dadurch gleichzeitig gefällte Bleitartrat kam ja nicht in Betracht, da sich ja die Indifferenz der Weinsäure gegenüber Palladiumchlorür durch die diesbezüglichen Versuche erwiesen hatte. Anders aber verhielt es sich mit dem gleichfalls durch Bleiacetat gefällten Weingerb- und Farbstoff. Entsprechende Versuche mit Tannin hatten eine sehr energische

Einwirkung desselben auf Palladiumchlorür gezeigt, und wenn auch der Gerbstoff des Weines nicht als mit dem Tannin identisch anzusehen ist, so ist doch die Möglichkeit einer analogen Reaktion von Seiten des Weingerbstoffes als naheliegend zu betrachten und war demgemäss auf denselben bei der Aepfelsäurebestimmung Rücksicht zu nehmen. Ein Versuch, den Gerbstoff mittels „Hautpulver" zu entfernen, worauf in der Praxis eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Tannins in Lohelösungen aufgebaut worden ist, musste fallen gelassen werden, da das Hautpulver unter Umständen schon an Wasser Stoffe abgiebt, die auf Palladiumchlorürlösung reduzirend einwirken. Darauf wurde der Gerbstoff in der Weise entfernt, dass der Wein kalt mit gereinigter Tierkohle ausgeschüttelt wurde. Die dadurch bedingte Entfärbung des Weines entfernte den Weingerbstoff vollständig, wie aus diesbezüglich angestellten Versuchen zur Genüge hervorging. Immerhin war damit aber noch nicht bewiesen, ob nicht die Tierkohle selbst, eventuell in irgend einer Art und Weise auf die Aepfelsäure oder deren Salze einwirkte. Um dieses zu eruieren, wurde eine Versuchsreihe angestellt, und zwar in der Weise, dass eine wässerige Lösung von Aepfelsäure mit Tierkohle ausgeschüttelt wurde. Nach gutem Auswaschen wurden die vereinigten Filtrate wieder bis auf ca. 100 ccm eingedampft und dann die Reduction in der vorgeschriebenen Weise durchgeführt. Die Resultate waren folgende:

angew. Säure		gefund. Palladium	Säure		entspr. Palladium
0,1023 gr.	=	0,0296 gr.	= 0,1 gr.	=	0,0289 gr.
0,1023 „	=	0,0301 „	= 0,1 „	=	0,0294 „
0,1023 „	=	0,0300 „	= 0,1 „	=	0,0293 „
0,2046 „	=	0,0610 „	= 0,1 „	=	0,0298 „
0,2046 „	=	0,0618 „	= 0,1 „	=	0,0302 „
0 3069 „	=	0,0908 „	= 0,1 „	=	0,0296 „

Die Unschädlichkeit der Tierkohle gegenüber Aepfelsäure dürfte sich daraus zur Genüge ergeben haben.

Bei den Weissweinen ist nun allerdings weniger der Gerbstoff zu fürchten wegen der teilweise sehr geringen Mengen

desselben, jedoch bei den Rothweinen ist ohne Frage auf die vorherige Entfernung des Gerbstoffes Rücksicht zu nehmen.

Es blieb schliesslich noch die Glykolsäure in Betracht zu ziehen, da dieselbe ebenfalls eine Reduktionsfähigkeit gegenüber Palladiumsalzen aufweist. Jedoch ist die Anwesenheit dieser Säure im Weine überhaupt eine so zweifelhafte, dass dieselbe ausser Acht gelassen werden kann.

Das Verfahren zur Bestimmung der Aepfelsäure im Wein würde sich demnach folgendermaaßen zu gestalten haben:

100 ccm Wein werden zuerst von den flüchtigen Säuren befreit, indem man dieselben nach der Vorschrift des Reichsgesetzes für die Weinuntersuchung mittels Destillation im Wasserdampfstrom entfernt. Diese Ausführung ermöglicht gleichzeitig eine Bestimmung der flüchtigen Säuren. Wird diese letztere nicht beansprucht, so dürfte es sich empfehlen zur Entfernung der flüchtigen Säuren, Alkohole, Aldehyde u. s. w., den Wein einfach auf ein Drittel seines Volumens einzudampfen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Tierkohle entfärbt, eventuell wird der Wein gleich als solcher der Behandlung mit Tierkohle unterworfen, was sich namentlich bei Rotweinen empfiehlt. Darauf wird das entfärbte Produkt mit basischem Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der Niederschlag mehrere Male mit kaltem Wasser nachgewaschen und in heisser Essigsäure oder wenig heisser Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird darauf heiss mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und durch Einleiten eines Kohlensäurestromes möglichst vom Blei befreit. Spuren etwa gelöst gebliebenen Bleisalzes beeinträchtigen die Reduktion des Palladiumchlorürs nicht. Es wurde diese Art der Zersetzung des Bleisalzes der Zersetzung mittels Schwefelwasserstoff vorgezogen, da die gänzliche Entfernung des Schwefelwasserstoffes durch Eindampfen des Filtrates eine zu langwierige ist, und immerhin Spuren desselben sich sehr bei der Reduktion bemerkbar machen dürften. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird darauf auf mindestens 100 ccm eingedampft und in einem 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben hineingespült. Darauf werden

10 ccm einer 5prozentigen Palladiumchlorürlösung hinzugefügt, erwärmt und durch Zusatz von Natriumkarbonat möglichst genau neutralisiert. Jetzt wird unter beständigem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt und circa 10 Minuten im Sieden erhalten. Es tritt stürmische Kohlensäureentwicklung ein, sodass Vorsicht geboten ist, um Substanzverluste zu vermeiden. Die tiefschwarz gewordene Flüssigkeit wird sodann mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und eine halbe Stunde aufs Wasserbad gestellt. Bei einiger Uebung wird sich dann das Palladiummetall schön zusammengeballt in der vollkommen klaren Lösung abgesetzt haben. Das Metall wird auf eine Allihn'sche Röhre gebracht, gut ausgewaschen, getrocknet, im Kohlensäurestrom erhitzt und nach dem Erkalten zur Wägung gebracht.

Vom praktischen Standpunkte aus dürfte es sich übrigens noch empfehlen, die mit Palladiumchlorür versetzte Flüssigkeit noch möglichst bis auf 100 ccm einzudampfen, da unter diesen Umständen sich das abgeschiedene Metall besser zusammenballt. Bei verdünnteren Lösungen scheidet sich das Palladium sehr häufig feinpulverig ab und zeigt dann auch gegenüber Salzsäure ein leichteres Löslichkeitsvermögen. So wurde, wie bereits oben erwähnt, häufig beobachtet, dass auf ein stärkeres Ansauern mit Salzsäure nach einer halben Stunde das Reaktionsgemisch wieder vollkommen klar geworden war, während ein schön zusammengeballtes Metall der Einwirkung der Säure vollkommen widerstand. Deshalb ist auch ein mindestens 10 Minuten langes Imsiedenerhalten des Reaktionsgemisches inne zu halten, ein längeres Erhitzen kann nicht schaden, wohl aber ein zu kurzes!

Bevor nun die Methode direkt Verwendung fand, um den Aepfelsäuregehalt diverser Naturweine zu ermitteln, wurden noch ein paar Vorversuche angestellt, und zwar in der Weise, dass eine Art Kunstwein hergestellt wurde, wenn auch nur Rücksicht genommen wurde auf die Hauptrepräsentanten der Säuren und Salze, die sich im Weine vorfinden. Es wurde z. B. mit einer Lösung laborirt, welche in 100 ccm Wasser enthielt:

0,955 gr. Aepfelsäure
0,609 gr. freie Weinsäure
1,053 gr. gebundene Weinsäure-Weinstein
2,638 gr. Bernsteinsäure.

Und zwar wurde

I. ein Teil direkt neutralisirt und mit Palladiumchlorürlösung der Reduktion unterworfen.

II. Ein anderer Teil wurde zuvor mit Tierkohle ausgeschüttelt und dann die Reduktion durchgeführt.

III. Eine andere Portion wurde mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, und, wie bereits oben beschrieben, nach Lösung in heisser Essigsäure u. s. w. der Reduktion unterworfen.

IV. Ein anderer Teil wurde der analogen Behandlung wie soeben bei III unterworfen, das Bleimalat aber in verdünnter heisser Salpetersäure gelöst. Die Lösung mittels Essigsäure gestaltet sich nämlich bei dem aus Wein gefällten Niederschlag von Bleisalzen etwas sehr schwierig und langwierig, da der Niederschlag sich auf dem Filter sehr zusammenballt.

Ein Versuch, mit Salzsäure zu lösen, scheiterte gleichfalls wegen des schwerlöslichen Bleichlorides. Nun wäre aber immerhin irgend eine eingreifende Reaktion, eventuell Oxydation von Seiten der Salpetersäure zu fürchten gewesen und musste dementsprechend ein Versuch in dieser Richtung immerhin angestellt werden.

V. Sodann wurde ein Versuch gemacht, indem durch einen Zusatz von basischem Bleiacetat bis zur alkalischen Reaktion die Aepfelsäure gefällt und das Bleimalat dann wie oben weiter verarbeitet wurde.

VI. Schliesslich wurde noch ein Versuch angestellt in der Weise, dass analog den Versuchen III und IV verfahren wurde, nur wurde die Aepfelsäurelösung vorher mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Diese beiden letzten Versuche mussten unbedingt unternommen werden, da bei einem Zusatz von neutralem Bleiacetat zu der sauren Lösung, wohl die anwesenden

Säuren gefällt wurden, während jedoch die freiwerdende Essigsäure nicht neutralisirt wird. Die Löslichkeit des Bleimalates in Essigsäure ist ja hinlänglich festgestellt und mussten sich demgemäss die Resultate als zu niedrig erweisen.

Im Folgenden seien die Resultate wiedergegeben:

	ang. Säure	= gef. Pallad.	= Säure	= entspr. Pallad.
Versuch I	0,0955 gr.	= 0,0275 gr.	= 0,1 gr.	= 0,0289 gr.
Versuch II	0,0955 „	= 0,0282 „	= 0,1 „	= 0,0295 „
Versuch III	0,0955 „	= 0,0264 „	= 0,1 „	= 0,0276 „
Versuch IV	0,0955 „	= 0,0264 „	= 0,1 „	= 0,0276 „
Versuch V	0,0955 „	= 0,0283 „	= 0,1 „	= 0,0296 „
Versuch VI	0,0955 „	= 0,0282 „	= 0,1 „	= 0,0295 „

Zieht man aus den gut übereinstimmenden Resultaten einen Schluss, so ergiebt sich jedenfalls, dass einerseits eine Einwirkung durch Tierkohle oder durch die Bleifällung ausgeschlossen ist, andererseits auch, dass es unbedingt notwendig ist, in neutraler Lösung die Bleifüllung vorzunehmen, um eine etwaige Lösung des Bleimalates durch die freiwerdende Essigsäure zu vermeiden. Die Löslichkeit des Bleimalates in kaltem Wasser allein, ist nach den obigen Resultaten zu schliessen gleich Null, oder jedenfalls würde sie eine so geringe sein, dass sie eine Beeinträchtigung der gefundenen Werte nicht in Gefolge haben würde. Es wäre aber noch die Frage zu erörtern, ob eine Fällung mit basischem Bleiacetat im Wein, zumal wenn direkt angestellt, ohne Einwand zuzulassen sei. Es muss dieses verneint werden, da das basische Bleiacetat unter Umständen nicht nur die Säuren fällt, sondern auch ausser diesen Zucker, zuckerartige Verbindungen, Pektinstoffe u. s. w., welche für sich wenn auch wohl nur geringe Reduktionswerte gegenüber Palladiumchlorürlösung beanspruchen dürften.

Es wurden nun zur Ausübung der Methode mehrere Naturweine in Arbeit genommen. Und zwar wurde auch bei diesen in verschiedener Art die Untersuchung durchgeführt, um sich noch über einzelne Thatsachen nähere Anhaltspunkte zu verschaffen.

a) Es wurden zuerst die flüchtigen Säuren bestimmt, sodann in dem verdampften Wein nach Neutralisation mit Natronlauge die Bleifällung vorgenommen, der Niederschlag ausgewaschen, gelöst, nach Entfernung des Bleies in der oben beschriebenen Weise das Filtrat soweit wie möglich eingedampft, sodann die Reduktion vorgenommen und das reduzirte Palladium zur Wägung gebracht.

b) Eine andere Analyse wurde in der Weise vorgenommen, dass der Wein zuvor mit Tierkohle entfärbt wurde, dann ohne Rücksicht auf die flüchtigen Säuren u. s. w. die Bleifällung und das Weitere wie oben vorgenommen wurde.

c) Bei einem dritten Versuch wurde der Wein nach der Entfärbung einfach bis auf ein Drittel seines Volumens eingedampt, ehe die Bleifällung und die Reduktion durchgeführt wurde.

d) Bei dieser vierten Probe wurde der Wein ohne vorherige Entfärbung einfach bis auf ein Drittel seines Volumens eingedampft und die Bleifällung u. s. w. vorgenommen.

Ausser der Bestimmung der Aepfelsäure wurde in den Weinen noch eine Bestimmung der flüchtigen Säuren, der Gesammtsäure, und der Gesammtweinsäure ausgeführt, um sich gleichzeitig einen Ueberblick über die allgemeinen Verhältnisse der Säuren in den betreffenden Weinen zu verschaffen. Als Weisswein wurden naturreine Moselweine, als Rotweine ein tiroler und ein italiener Wein und als Süd- und Süsswein ein griechischer Wein in Arbeit genommen. Bei letzteren drei Sorten erwies sich natürlich eine vorausgehende Entfärbung mit Tierkohle als nötig.

A. Weissweine.

I. Erdener Treppchen.

a) Flüchtige Säuren abdestillirt, dann Bleifällung und Reduktion. Für 100 ccm Wein wurde gefunden:

0,0792 gr. Palladium = 0,2693 % Aepfelsäure
0,0788 „ „ = 0,2680 % „

b) Entfärbung mit Tierkohle, Bleifällung und dann Reduktion. Für 100 ccm Wein wurde gefunden:

0,0828 gr. Palladium = 0,2816 % Aepfelsäure
0,0831 „ „ = 0,2825 % „

c) Nach Entfärbung eingedampft, dann direkte Bleifällung und Reduktion. Für 100 ccm Wein wurde gefunden:

0,0825 gr. Palladium = 0,2806 % Aepfelsäure.

d) Direkte Bleifällung und Reduktion. Für 100 ccm Wein wurden gefunden:

0,0771 gr. Palladium = 0,2622 % Aepfelsäure
0,0770 „ „ = 0,2620 % „

II. Trarbacher Schlossberg.

Die Versuche a — d entsprachen vollkommen den unter I durchgeführten Versuchen a — d. Es wurden in 100 ccm Wein gefunden:

a) 0,0521 gr Palladium = 0,1773 % Aepfelsäure
0,0528 „ „ = 0,1796 % „
b) 0,0535 „ „ = 0,1818 % „
0,0526 „ „ = 0,1788 % „
c) 0,0536 „ „ = 0,1823 % „
d) 0,0526 „ „ = 0,1788 % „
0,0524 „ „ = 0,1783 % „

III. Ohligsberger.

Die Versuche a — d entsprachen ebenfalls den unter I durchgeführten Versuchen. Für 100 ccm Wein wurden gefunden:

a) 0,0235 gr. Palladium = 0,0800 % Aepfelsäure
0,0245 „ „ = 0,0832 % „
b) 0,0244 „ „ = 0,0829 % „
0,0243 „ „ = 0,0826 % „
c) 0,0288 „ „ = 0,0979 % „
0,0238 „ „ = 0,0808 % „
d) 0,0237 „ „ = 0,0805 % „
0,0233 „ „ = 0,0792 % „

B. Rotwein und Süsswein.

I. Trientiner Regie-Wein.

Wie schon Eingangs erwähnt wurde, war bei diesem Wein unbedingt vorherige Entfärbung mit Tierkohle erforderlich. Die nach dem Schema a — d wie bei den Weissweinen angestellten Versuche ergaben bei diesem Rotwein jedesmal die Abwesenheit von Aepfelsäure.

II. Italienischer Vino Rusticano.

Für 100 ccm Wein wurde gefunden:

a)	0,0389 gr.	Palladium	= 0,1323 %	Aepfelsäure
	0,0364 „	„	= 0,1236 %	„
b)	0,0328 „	„	= 0,1114 %	„
c)	0,0362 „	„	= 0,1232 %	„
	0,0365 „	„	= 0,1241 %	„
d)	0,0364 „	„	= 0,1236 %	„

III. Achaia Malvasier, weiss.

Die Versuche sind wieder I entsprechend. Für 100 ccm Wein wurde gefunden:

a)	0,0163 gr.	Palladium	= 0,0553 %	Aepfelsäure
b)	0,0162 „	„	= 0,0550 %	„
c)	0,0162 „	„	= 0,0550 %	„
d)	0,0166 „	„	= 0,0565 %	„

Ein Blick auf die nebenstehend folgende Gesammtübersichtstafel dürfte genügen, um einzelne Fragen zu beantworten. Vor Allem ergiebt sich daraus, dass der Einfluss der verschiedenen Methode a—d doch nicht ein so eingreifender ist, als man vielleicht anzunehmen geneigt wäre, wenngleich ja auch kleine Schwankungen nicht zu leugnen sind. Aber jedenfalls ergiebt sich andererseits eine Gleichmässigkeit in den Analysen der Aepfelsäurebestimmung, die sehr erfreulich ist.

Sorte	Gesamtsäure	Flüchtige Säuren	Gesamt-weinsäure	Aepfelsäure		Ges.-Reduktion
Erdener Treppchen 1893.	0,6375 %	0,0939 %	0,126 %	0,2693 %	a	0,1211 % Pallad.
	0,6225 %	0,0937 %		0,2680 %		
				0,2816 %	b	
				0,2826 %		
				0,2806 %	c	
				0,2622 %	d	
				0,2620 %		
Trarbacher Schloss-berg 1895	0,615 %	0,0996 %	0,1073 %	0,1773 %	a	0,0854 % Pallad.
	0,664 %	0,0987 %		0,1796 %		
				0,1818 %	b	
				0,1788 %		
				0,1823 %	c	
				0,1787 %	d	
				0,1783 %		
Ohligs-berger 1895.	0,645 %	0,063 %	0,122 %	0,0800 %	a	0,0647 % Pallad.
				0,0832 %		
				0,0829 %	b	
				0,0826 %		
				0,0979 %	c	
				0,0808 %		
				0,0805 %	d	
				0,0792 %		
Vino Rusticano	0,623 %	—	0,2136 %	0,1323 %	a	0,1347 % Pallad.
				0,1236 %		
				0,1114 %	b	
				0,1232 %	c	
				0,1241 %		
				0,1236 %	d	
Achaia Malvasier (Burck.)	0,587 %	—	—	0,0553 %	a	0,1789 % Pallad.
				0,0550 %	b	
				0,0550 %	c	
				0,0565 %	d	

Es wurde nun in der Tabelle noch eine Rubrik eingeschaltet für einen „Gesammtreduktionswert“ des Weines, der im folgenden seine Erklärung finden möge. Es handelt sich dabei nicht gerade um einen Reduktionswert für Wein überhaupt, wie ein solcher bereits von diversen Seiten als ein Kriterium für Weine vorgeschlagen wurde, sondern dieser Versuch entsprang einer anderen Ueberlegung. Bei der Durchsicht der Bestandteile ergiebt sich nämlich, dass ausser den flüchtigen Bestandteilen und der Aepfelsäure eigentlich nur das Glycerin in Betracht kommt, welches eine reduzirende Wirkung gegenüber Palladiumverbindungen hervorzubringen im Stande wäre. Die Anwesenheit von Zucker ist teils negativ, teils sehr gering und der Weinfarb- und Gerbstoff lässt sich leicht entfernen. Es wäre nun interessant gewesen zu erfahren, ob eine von flüchtigen Säuren, Alkoholen, Aldehyden, Weinfarb- und -Gerbstoff usw. befreiter Wein als solcher bei einer Behandlung mit Palladiumchlorür konstante Reduktionswerte liefern würde, die eventuell auch einen Schluss auf die Glycerinmengen schliessen liessen. Es wurden zu diesem Zweck 100 ccm entfärbten Weines bis auf ca. 20 ccm eingedampft, mit Sodalösung neutralisiert und die Reduktion gegen Palladiumchlorür durchgeführt. Die gefundenen Werte schwankten aber sehr, und sind die auf der Tabelle angeführten nur Durchschnittszahlen. An und für sich erwiesen sich ja die Zahlen für die Gesammtreduktionswerte höher als der entsprechende Aepfelsäurereduktionswert, aber doch längst nicht so hoch, dass sie der Schätzung nach für Glycerin hätten genügen können. Bullnheimer[1]) giebt z. B. Werte für Glycerin an wie folgt:

0,02671	gr.	Glycerin	= 0,1853	gr.	Palladium
0,06684	„	„	= 0,4700	„	„
0,04803	„	„	= 0,3409	„	„
0,04862	„	„	= 0,3230	„	„

die die für Wein gefundenen Gesammtreduktionszahlen selbst schon bei Weitem an Höhe übertreffen. Es wurde deshalb gleichzeitig aus 400 ccm desselben Weines (Trarbacher Schloss-

[1]) Inaugural-Dissertation München 1897.

berg) nach der bekannten Reichsgesetzvorschrift das Glycerin isoliert und mit diesem Bestimmungen gemacht in Bezug auf sein Verhalten gegenüber Palladiumchlorür. Es war eben interessant, einen Vergleich der von Bullnheimer für reines Glycerin gefundenen Reduktionswerte mit denen des aus Wein isolirten Glycerins zu führen. Aber es ergab sich dabei absolut keine Uebereinstimmung sowohl untereinander als auch mit den Bullnheimer'schen Zahlen, welch letztere ja erheblich höher sind. Es wurde gefunden:

0,4823	gr.	Glycerin	= 0,0670	gr.	Palladium
0,4823	„	„	= 0,0680	„	„
0,4823	„	„	= 0,0153	„	„
0,4823	„	„	= 0,0346	„	„

Nach Bullnheimer entspräche 0,4823 gr. Glycerin ca. 3,16 gr. Palladium.

Vergleicht man nun diese gefundenen Werte einmal mit dem Gesammtreduktionswert desselben Weines 100 ccm = 0,0854 gr. Palladium, und den Aepfelsäurewert 0,0526 gr. Palladium auf 100 ccm, so erweist sich die anfangs gestellte Ueberlegung als hinfällig. Der Gesammtreduktionswert, der sich ja aus den Reduktionswerten für Aepfelsäure und Glycerin zusammensetzen sollte, ist dafür ein viel zu geringer. Es müsste denn schon sein, dass sich für das Weinglycerin noch konstantere Reduktionszahlen aufstellen liessen und in dieser Hinsicht entsprechende Versuche angestellt würden, einstweilen konnte jedoch hierauf noch nicht näher eingegangen werden.

Die gesammten Aepfelsäurebestimmungsmethoden gestatten jedenfalls ein für die Einführung der Palladiummethode günstiges Urteil, denn abgesehen von den weit geringeren Fehlergrenzen, die dieser Methode im Vergleich zu den bisherigen anhaften, besitzt auch die Methode nicht nur den Vorteil einer bedeutenden Zeitersparnis, sondern auch den, gleichzeitig ein gutes qualitatives Reagens für die Anwesenheit der Aepfelsäure überhaupt zu sein. Was eventuell die Kosten des Verfahrens

anbelangen, so erscheinen dieselben wegen des hohen Preises des Palladiums auf den ersten Blick als nicht gerade sehr geringe, jedoch ist die Wiedergewinnung des gelöst gebliebenen Metalls sehr einfach, indem eine Reduktion mit Glycerin in alkalischer Lösung schnell zum Ziele führt und von der Auflösung des reduzierten Metalls gilt das Gleiche. Die anfänglich sich zeigenden Schwierigkeiten schlechter Reduktion, Form usw. verschwinden auch bei einiger Uebung sehr bald. Und so dürfte dem Analytiker und speziell dem Weinanalytiker ein guter Beitrag für die quantitative Analyse der Aepfelsäure geliefert worden sein.

Die Platinmethode zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure.

Eine wässrige Lösung von Weinsäure wurde nach Zugabe von 2prozentiger Platinchloridlösung im Becherglase über der Flamme bis zur Schwarzfärbung und dann des Weiteren nach zirka zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, um ein besseres Zusammenballen des Platins zu ergeben. Sodann wurde das Platin auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, geglüht und gewogen. Bei dieser Methode zeigten sich jedoch schon einige sehr bedenkliche Uebelstände. Einmal konnte beobachtet werden, dass ein Reaktionsgemisch sich auch nach längerem Erhitzen wohl dunkel färbte, jedoch kein Platinmetall abschied, also dieses gewissermaaßen in kolloidaler Form gelöst blieb, während eine andere Lösung unter ganz analogen Verhältnissen leicht und bequem das Platinmetall abschied, eine Thatsache, für die noch jegliche Lösung fehlt. Zweitens schied sich das metallische Platin entweder so feinpulvrig ab, dass ein Filtriren des Niederschlags einfach zur Unmöglichkeit wurde, da sich ja auch ein Nachwaschen mit Neutralsalzen wegen eines etwaigen Ueberschusses von Platinchlorid verbot. Oder auch das Metall schied sich in so fester Form als Spiegelbelag am Glase

ab, dass Mengenverluste nicht zu vermeiden waren. Das Resultat der Analysen war Folgendes:

angew. Säure		gefund. Platin		Säure		entspr. Platin
0,1135 gr.	=	0,0368 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0315 gr.
0,1135 „	=	0,0376 „	=	0,1 „	=	0,0331 „
0,1135 „	=	0,0583 „	=	0,1 „	=	0,0514 „
0,1135 „	=	0,0228 „	=	0,1 „	=	0,0201 „
0,2270 „	=	0,0655 „	=	0,1 „	=	0,0289 „
0,2270 „	=	0,0400 „	=	0,1 „	=	0,0177 „
0,2270 „	=	0,0682 „	=	0,1 „	=	0,0300 „

Bei einer zweiten Versuchreihe wurde nun vor Allem darauf hingezielt, diese oben erwähnten Uebelstände irgendwie zu vermeiden. Deshalb wurde in erster Linie versucht, die Reaktion nicht wie bei der ersten Versuchsreihe in saurer, sondern in neutraler Lösung vor sich gehen zu lassen. Es wurde in der Weise verfahren, dass nach Zugabe der Platinchloridlösung die Lösung vorsichtig und genau mit Natriumkarbonat neutralisirt, sodann die Reduktion durchgeführt und nach derselben ein Zusatz von Salzsäure gemacht wurde, wie bei der Palladiummethode, obwohl man hier ja von einer Fällung überschüssigen Oxydes nicht reden kann. Das Metall wurde dann in analoger Weise wie oben behandelt und zur Wägung gebracht, es ergaben sich folgende Zahlen:

angew. Säure		gefund. Platin		Säure		entspr. Platin
0,1 gr.	=	0,0936 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0936 gr.
0,1 „	=	0,1102 „	=	0,1 „	=	0,1102 „
0,1 „	=	0,1246 „	=	0,1 „	=	0,1246 „
0,1 „	=	0,1151 „	=	0,1 „	=	0,1151 „
0,1 „	=	0,1184 „	=	0,1 „	=	0,1184 „
0,2 „	=	0,1543 „	=	0,1 „	=	0,0771 „
0,3 „	=	0,2456 „	=	0,1 „	=	0,0819 „

Diese Resultate zeigten leider absolut keine Uebereinstimmung mit denen der ersten Versuchsreihe, aber sie erwiesen jedenfalls, dass es bei der Reduktion nicht gleichgiltig sein konnte, ob in saurer oder neutraler Lösung gearbeitet wurde, alkalische Lösung schloss sich ja nach der qualitativen Reaktion

schon ohnehin aus. Im Allgemeinen erschien die Reduktion in neutraler Lösung eine günstigere zu sein, da nicht so häufig das Ausbleiben eines Niederschlages beobachtet wurde. Es wurde darauf eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultat unten folgt. Und zwar wurde hierbei analog der Palladiummethode verfahren unter Hinzufügung sehr verschiedener Mengen von Platinchlorid. Die Lösung wurde also in einem 500 ccm fassenden Erlenmeyerkolben etwas erwärmt, Platinchloridlösung hinzugefügt und mit Natriumkarbonat genau neutralisirt. Darauf wurde bis zur Schwarzfärbung erhitzt, zehn Minuten im Sieden erhalten und Salzsäure bis zur schwach saurer Reaktion hinzugefügt. Das auf einer Allihnschen Röhre gesammelte gut ausgewaschene Metall wurde darauf im Wasserstoffstrom erhitzt und zur Wägung gebracht.

angew. Säure	=	getund. Platin	=	Säure	=	entspr. Platin
0,1878 gr.	=	0,0276 gr.	=	0,1 gr.	=	0,0147 gr.
0,1878 „	=	0,0728 „	=	0,1 „	=	0,0416 „
0,1878 „	=	0,1154 „	=	0,1 „	=	0,0615 „
0,1878 „	=	0,2302 „	=	0,1 „	=	0,1225 „
0,1878 „	=	0,2105 „	=	0,1 „	=	0,1121 „
0,1878 „	=	0,1020 „	=	0,1 „	=	0,0543 „
0,1878 „	=	0,1020 „	=	0,1 „	=	0,0543 „
0,1878 „	=	0,0984 „	=	0,1 „	=	0,0524 „
0,3756 „	=	0,2284 „	=	0,1 „	=	0,0609 „
0,1498 „	=	0,1901 „	=	0,1 „	=	0,1275 „
0,1498 „	=	0,4086 „	=	0,1 „	=	0,2727 „
0,1498 „	=	0,4076 „	=	0,1 „	=	0,2727 „
0,1498 „	=	0,3916 „	=	0,1 „	=	0,2614 „
0,1498 „	=	0,0218 „	=	0,1 „	=	0,0146 „
0,1498 „	=	0,0504 „	=	0,1 „	=	0,0336 „

Die Ergebnisse der ganzen Arbeiten erwiesen sich also als wenig zufriedenstellend. Aber wie bereits erwähnt, dürften diese Fehler hauptsächlich der verschiedenartigen Abscheidung des Metalls zuzuschreiben sein. Teilweise Spiegelbildung, teilweise die Unmöglichkeit, das Metall auf dem Filter festhalten zu können, da ein Auswaschen mit Ammoniumsalzen wegen

des überschüssigen Platinchlorids nicht statthaft sein konnte, schliesslich noch die Unsicherheit der Abscheidung, resp. die kolloidale Form, dieses Alles macht seinen Einfluss auf die Resultate geltend. Es wurde nun noch eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen ein anderes Neutralisationsmittel versucht wurde, da sich in dieser Hinsicht vielleicht etwas günstigeres hätte ausweisen können. So wurde Ammoniak, Barytwasser und Kalkwasser versucht, aber hierbei traten zum grossen Teil sogleich unlösliche Platindoppelverbindungen auf, die die Verwendbarkeit obiger Alkalisationsmittel illusorisch machten.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger für seine wohlwollende Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.